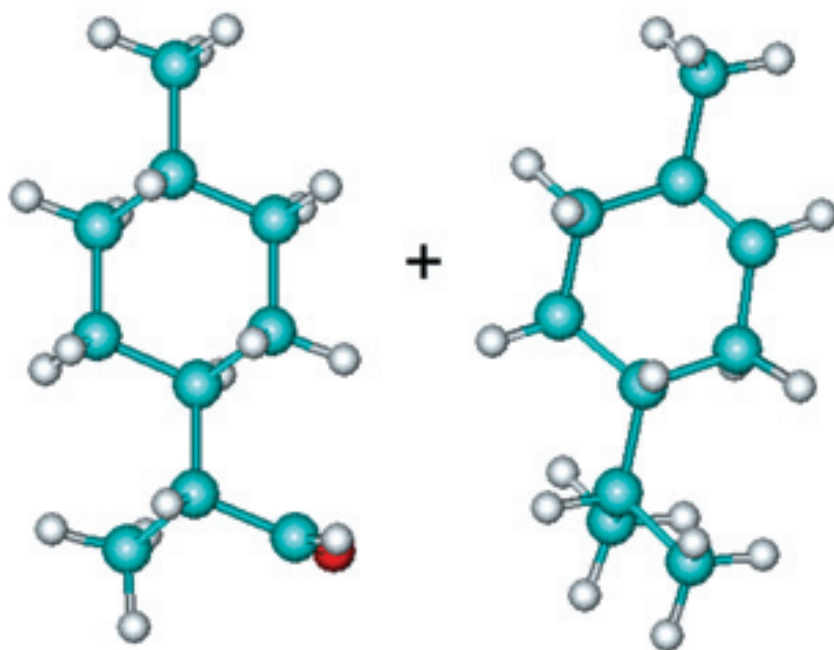


Actividad catalítica de complejos de rodio (I) con ligandos bidentados a base de fósforo en reacciones de hidroformilación de limoneno

LILIANA MONTALVO*
ALBERTO BOLAÑOS**
ARMANDO CABRERA***¹



Diseño autor

Resumen

Se prepararon los complejos $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$, $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ y $\text{RhCl}(\text{dppb})_2$ donde dppe = difenilfosfino etano; dppp = difenilfosfinopropano; dppb = difenilfosfinobutano. Estos complejos fueron usados como precursores catalíticos en la reacción de hidroformilación de limoneno a diferentes concentraciones y temperaturas. Se encuentra que el mejor precursor catalítico es el complejo de Rodio con el ligando dppb, al parecer el ángulo P-Rh-P es muy importante en la activación del sustrato

Palabras clave

Catálisis homogénea, hidroformilación, limoneno, difosfinas, rodio

¹ * Ph.D(C). Profesora Titular Universidad del Cauca. Popayán, Colombia lmontalvo@unicauca.edu.co

** Ph. D. en Química Inorgánica. Profesor Titular Departamento de Química Universidad del Valle, Departamento de Química, Cali, Colombia albolan@univalle.edu.co.

***Ph. D. en Química inorgánica. Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. arcaor1@servidor.unam.mx

Abstract

We have prepared the complexes $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$, $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ and $\text{RhCl}(\text{dppb})_2$, where dppe = diphenylphosphinoethane; dppp = diphenylphosphinopropane; dppb = diphenylphosphinobutane. The above complexes were used as catalytic precursor in the hydroformylation of limonene at different concentrations and temperatures. It has found that the best catalytic precursor was the Rhodium complex with dppb as ligand it seems that the P-Rh-P angle is very important in substrate activation

Key words

Homogeneous catalysis, hydroformylation, limonene, diphosphines, rhodium.

1. Introducción

Los terpenos son una importante familia de productos naturales que se utiliza mucho en la industria del perfume. Desde que algunos de sus aldehídos han mostrado interesantes propiedades organolépticas, la hidroformilación de terpenos ha sido muy investigada y se dispone en la actualidad de patentes y literatura sobre el tema.^{1,2,3,4}

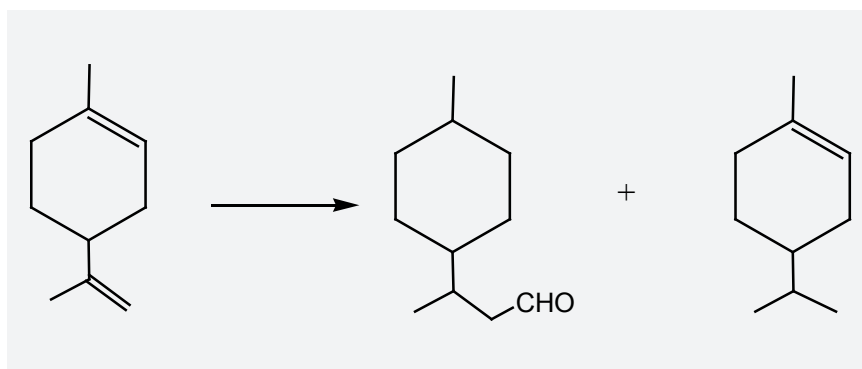
La hidroformilación representa una ruta importante para obtener aldehídos y alcoholes que son difíciles de obtener por rutas sintéticas convencionales. En la década pasada estas reacciones catalíticas han tenido un especial atractivo y han sido muy utilizadas en química orgánica debido a que ha sido posible controlar en muchas ocasiones la quimio, regio y estereoselectividad de ellas, por la presencia de ligandos auxiliares de fósforo.^{5,6} Recientemente se ha mostrado que la quimio y regio-

selectividad de sistemas alílicos y propenilbencénicos catalizada por rodio depende fuertemente de las propiedades estéricas y electrónicas de los ligandos y se han desarrollado sistemas catalíticos para la síntesis selectiva de aldehídos lineales o ramificados.⁷ Los aldehídos derivados de los monoterpenos han mostrado actividades biológicas y fitosanitarias y han sido usadas como saborizantes, productos de perfumería y farmacéutico.^{8,9}

El limoneno se encuentra como uno de los más abundantes terpenos emitidos en la troposfera.^{10,11,12,13,14} El limoneno o 4-isopropenil-1-metil-ciclohexeno es un monoterpene cíclico formado por más de 300 especies de plantas. El limonaldehído (3-isopropenil-6-oxo-heptanal, IPOH) y la cetona limona (4-acetil-1-metil-ciclohexeno, AMCH) han sido encontrados principalmente como los mayores componentes en los mecanismos de oxidación en la fase gaseosa.^{15,16,17}

En años recientes, Crause ha investigado el uso de derivados de limoneno en la hidroformilación catalizada por cobalto.¹⁸ Estos ligandos han sido formados por la adición de radicales de PH_3 al limoneno, seguido por la adición posterior del radical R_2PH resultante al alqueno apropiado.¹⁹

En el Esquema I se observan los productos obtenidos en la reacción de hidroformilación del limoneno.



Esquema I: Productos obtenidos en la reacción de hidroformilación del limoneno.

Parte experimental

Los complejos $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$, $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ y $\text{RhCl}(\text{dppb})_2$ fueron sintetizados de la siguiente forma: En un balón de 250 ml de 3 bocas, se adicionaron 60 ml de acetona, la solución se purgó con nitrógeno durante 5 minutos, para eliminar el oxígeno presente y dependiendo del ligando se procede así:

- A. 0.4447 mmol de tricloruro de rodio trihidratado y 1,073 mmol del ligando 1,2- bis-(difenilfosfina) etano. La solución tomó un color café rojizo. Tiempo de reacción: cinco horas en atmósfera de nitrógeno. Se obtuvo un precipitado amarillo que se lavó con acetona y éter. Porcentaje de rendimiento: 60%
- B. 0.3234 mmol de tricloruro de rodio trihidratado y 0.6973 mmol del ligando 1,3- bis-(difenilfosfina) propano. El color inicial de la solución es café rojizo. Tiempo de reacción: cuatro horas en atmósfera de nitrógeno. Se obtuvo un precipitado amarillo que se lavó con acetona y éter. Porcentaje de rendimiento: 64%
- C. 0.498199 mmol de tricloruro de rodio trihidratado y 0.9570 mmol del ligando 1,4 bis-(difenilfosfina) butano. El color inicial de la solución es café rojizo. Tiempo de reacción: cinco horas en atmósfera de nitrógeno. Se obtuvo un precipitado amarillo que se lavó con acetona y éter. Porcentaje de rendimiento: 65%

Las reacciones de hidroformilación de limoneno con los catalizadores: $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$; $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ y $\text{RhCl}(\text{dppb})_2$ se efectuaron en las proporciones moles sustrato : moles catalizador 1000 : 1 y 500 : 1. Estas reacciones se llevaron a cabo en un minirreactor Parr 4561 de 45 mL en acero inoxidable do-

tado de controladores de presión y temperatura además de agitación magnética graduable. Para realizar estas reacciones el limoneno se diluyó en 10 mL de tolueno y se le adicionó el respectivo catalizador en la cantidad necesaria de acuerdo a las proporciones antes mencionadas. El sistema se purgó con el hidrógeno y monóxido de carbono y el reactor se programó a la presión y a la temperatura requerida con agitación constante a diferentes tiempos de reacción.

Resultados y discusión

Reacciones de hidroformilación de limoneno

El limoneno fue hidroformilado con los catalizadores $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$; $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ y $\text{RhCl}(\text{dppb})_2$ en las proporciones moles sustrato : moles catalizador 1000 : 1 y 500 : 1 a las temperaturas de 120 °C y 160 °C y presiones H_2/CO 20/20, 15/15 y 10/10 bar. El análisis de estas reacciones fue hecho por cromatografía de gases y los compuestos obtenidos fueron caracterizados por cromatografía de gases – espectrometría de masas (GC-MS). En los cromatogramas tomados, se observan los tiempos de retención reportados para los diversos reaccionantes, solventes y productos. El análisis de dichos cromatogramas se reporta en las siguientes tablas y en ellas se muestran los porcentajes de productos y de limoneno obtenido en las diferentes reacciones a diferentes concentraciones y temperaturas. Dichos productos son: Aldehído y Exocíclico.

Los datos obtenidos para el GC-MS son:

Aldehído: 166/15 (M^+); 148/55; 133/27; 93/100; 55/27.

Exocíclico: 138/40 (M^+); 123/34; 95/100; 81/65; 67/30.

Se tomaron blancos en ausencia de catalizador a 120 °C a presiones

H₂/CO de 15/15 bar, de 10/10 bar y a 160 °C y presiones H₂/CO de 10/10 bar y se encontró que el limoneno no sufre ninguna reacción.

En las siguientes tablas se reportan los porcentajes de los productos obtenidos en las diferentes reacciones.

**a) Con el catalizador
RhCl(dppb)₂:**

Tabla 1: Hidroformilación de limoneno con RhCl(dppb)₂ a 1000:1 T= 120 °C P H₂/CO = 15/15 bar.

t (h)	% limoneno	% aldehído
0	100	0
6	50.4	49.6
18	34	66
24	32.7	67.3

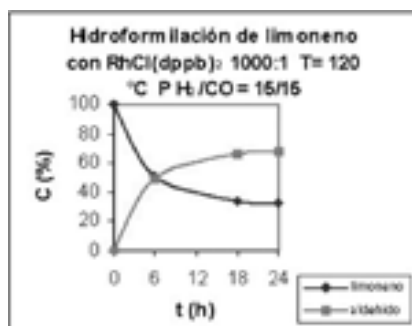
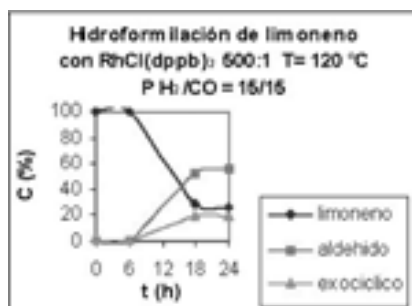


Tabla 2: Hidroformilación de limoneno con RhCl(dppb)₂ a 500:1 T= 120 °C P H₂/CO = 15/15 bar.

t (h)	% limon	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
6	100	0	0
18	29.3	52.2	18.6
24	25.5	55.5	19



Comparando las Tablas 1 y 2 se encuentra que a menor cantidad de sustrato se necesita tiempo de inducción para que suceda la reacción, además de que la reacción de hidrogenación se hace importante.

Tabla 3: Hidroformilación del limoneno con RhCl(dppb)₂ a 1000:1 T= 160 °C P H₂/CO = 10/10 bar.

t (h)	% limone	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
6	41.3	51.5	7.2
20	37.7	57.2	9.6
24	32.9	64.4	2.7

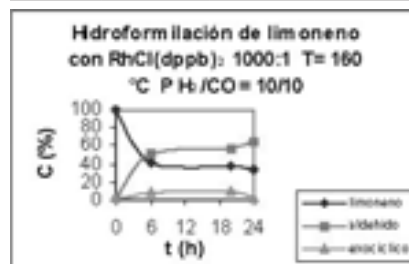
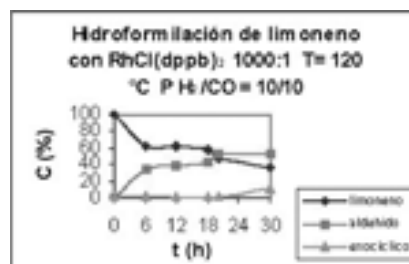


Tabla 4: Hidroformilación del limoneno con RhCl(dppb)₂ a 1000:1 T= 120 °C P H₂/CO = 10/10 bar.

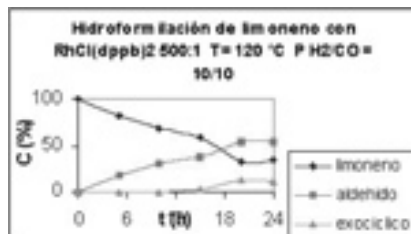
t(h)	% limone	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
6	62.7	34.7	2.6
12	62.5	37.5	0
18	56.7	43.3	0
20	47.8	52.2	0
30	35.6	52.84	11.6



Al comparar las Tablas 3 y 4 se puede observar que al aumentar la temperatura aumenta la producción de aldehído y también aumenta la hidrogenación a un compuesto exocíclico.

Tabla 5: Hidroformilación de limoneno con $\text{RhCl}(\text{dppb})_2$ a 500:1 $T = 120^\circ\text{C}$ $\text{P H}_2/\text{CO} = 10/10$ bar.

t (h)	% limone	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
5	82.4	17.6	0
10	69.4	30.6	0
15	59.3	37.9	2.8
20	33.5	53.5	12.6
24	34.1	54.2	11.7

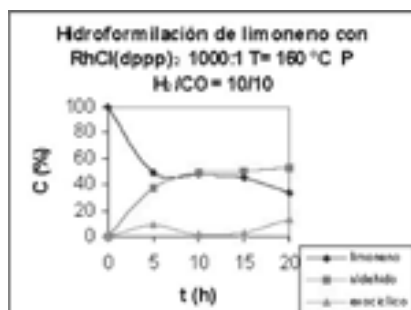


Comparando las Tablas 4 y 5 se observa que a menor cantidad de sustrato se aumenta la hidrogenación pero la cantidad de limoneno y aldehído no varía significativamente.

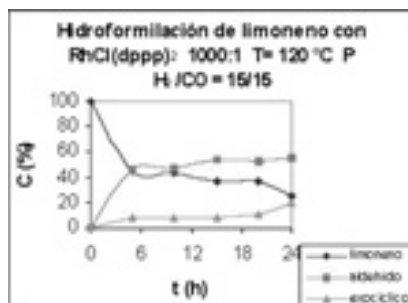
b) Con el catalizador $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$:

Tabla 6: Hidroformilación de limoneno con $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ a 1000:1 $T = 160^\circ\text{C}$ $\text{P H}_2/\text{CO} = 10/10$ bar.

t (h)	% limone	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
5	49.9	38.1	8.9
10	48.4	50	1.53
15	45.3	51.2	3.2
20	34.2	52.7	13.2

**Tabla 7:** Hidroformilación de limoneno con $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ a 1000:1 $T = 120^\circ\text{C}$ $\text{P H}_2/\text{CO} = 15/15$ bar.

t (h)	% limone	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
5	45.2	46.3	8.3
10	43.9	47.7	8.4
15	37.3	54.5	8.2
20	36.6	52.2	10.8
24	24.7	55.7	19.6



Al comparar las Tablas 6 y 7 se observó que con el catalizador que tiene el ligando bis(difenilfosfina) propano hay un mayor consumo de limoneno pero la cantidad de aldehído permanece prácticamente igual y se produce la reacción secundaria de hidrogenación de la insaturación del compuesto endocíclico.

Tabla 8: Hidroformilación de limoneno con $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ a 500:1 $T = 120^\circ\text{C}$ $\text{P H}_2/\text{CO} = 15/15$ bar.

t (h)	% limone	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
5	89.7	10.3	0
10	49.4	45.1	5.5
15	36.2	47.5	16.3
20	32.9	49	17.8

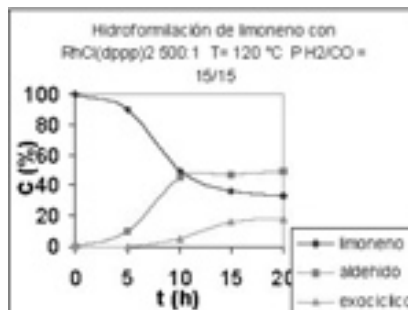
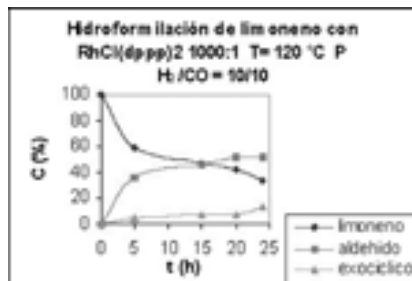


Tabla 9: Hidroformilación de limoneno con $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ a 1000:1 $T = 120^\circ\text{C}$ $\text{P H}_2/\text{CO} = 10/10$ bar.

t (h)	% limone	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
5	59.4	36.5	5.1
15	47.2	45.3	7.5
20	41.6	51.3	7.14
24	33.9	52.3	13.8

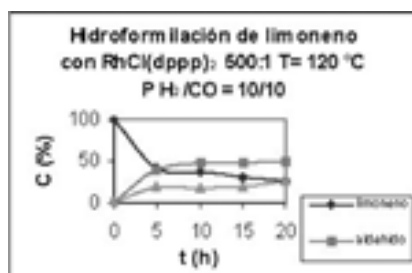


Al comparar las Tablas 7 y 8 se observó que a menor cantidad de sustrato las cantidades de limoneno y aldehído son comparables pero aumenta la cantidad de compuesto hidrogenado.

Comparando las Tablas 7 y 9 se observó que al aumentar la relación H_2/CO , la reacción se hace más efectiva.

Tabla 10: Hidroformilación de limoneno con $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ 500:1 $T = 120^\circ\text{C}$ $\text{P H}_2/\text{CO} = 10/10$ bar.

t (h)	% limone	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
5	42.1	38.8	19.1
10	36	47	17.1
15	31.1	48.2	20.6
20	25.9	49	25.1

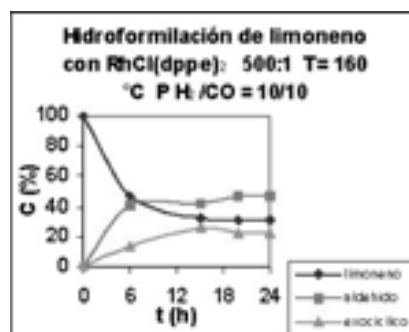


Al comparar las Tablas 9 y 10 se observó nuevamente que al disminuir la cantidad de sustrato se incrementa notablemente la hidrogenación.

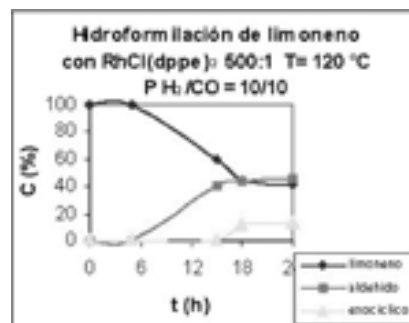
c) Con el catalizador $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$:

Tabla 11: Hidroformilación de limoneno con $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ a 500:1 $T = 160^\circ\text{C}$ $\text{P H}_2/\text{CO} = 10/10$ bar.

t (h)	% limone	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
6	46.4	40.7	13
15	31.7	42.2	26.1
20	31	46.6	22.4
24	30.5	46.9	22.6

**Tabla 12:** Hidroformilación de limoneno con $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ 500:1 $T = 120^\circ\text{C}$ $\text{P H}_2/\text{CO} = 10/10$ bar.

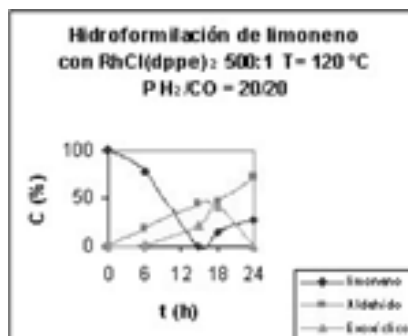
t(h)	% limone	% aldehí	% exocícl
0	100	0	0
5	100	0	0
15	59.8	40.2	0
18	44.1	44.2	11.7
24	41.8	45.2	12.98



Al comparar las Tablas 11 y 12 se observó que al disminuir la temperatura la velocidad de reacción disminuye, pero la cantidad de aldehído es prácticamente constante.

Tabla 13: Hidroformilación de limoneno con $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ a 500:1 $T = 120^\circ\text{C}$ $\text{P H}_2/\text{CO} = 20/20$ bar.

t(h)	% limone	% aldehí	% exocicl
0	100	0	0
6	78.6	19.4	2
15	24,2	44.5	21.3
18	14	46	40
24	28.7	71.3	0



En la Tabla 13 se observa que cuando se aumenta la relación $\text{P H}_2/\text{CO}$ se aumenta la producción de aldehído.

Se observa que en la reacción con el $\text{RhCl}(\text{dppb})_2$ la menor concentración de sustrato no afecta significativamente la producción de aldehído pero sí favorece la reacción secundaria de hidrogenación. El aumento de temperatura con este catalizador también favorece la reacción de hidrogenación.

En la reacción con el $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$, se observa que el aumento de temperatura prácticamente no tiene ningún efecto en la reacción de hidroformilación, el aumento de $\text{P H}_2/\text{CO}$ favorece la reacción de hidrogenación, como también lo hace la menor cantidad de sustrato.

En la reacción con el $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$, se observa que el

aumento de temperatura favorece poco la reacción de hidroformilación pero sí favorece la reacción de hidrogenación.

Conclusiones

- 1) Cuando se utiliza el catalizador $\text{RhCl}(\text{dppb})_2$ las mejores condiciones para obtener un máximo de aldehído sin productos de hidrogenación son 1000:1 $T = 120^\circ\text{C}$ y $\text{P H}_2/\text{CO} = 10/10$ bar.
- 2) El catalizador $\text{RhCl}(\text{dppp})_2$ no es un buen catalizador en estas condiciones para las reacciones estudiadas.
- 3) El catalizador $\text{RhCl}(\text{dppe})_2$ a pesar de formar un anillo estable de cinco miembros, lo que haría suponer que no permitiría reacciones de hidroformilación lo hace y se encuentra que a unas condiciones de concentración catalizador: sustrato 500:1, $T = 120^\circ\text{C}$ y $\text{P H}_2/\text{CO} = 10/10$ permite la producción de aproximadamente el 50% de aldehído y un 13% de compuesto hidrogenado.
- 4) El mejor catalizador para esta reacción es el $\text{RhCl}(\text{dppb})_2$.

Bibliografía

1. Gusevskaya E. V., dos Santos E. N., Augusti, R., Dias A. O. and Foca C. M., *J. Mol. Catal. A*, 152, 2000, 15.
2. Dias A. O., Augusti R., dos Santos E. N. and Gusevskaya E. V., *Tetrahedron Lett.* 38 1997, 41
3. Barros H. J. V., Ospina M. L., Arguello E., Rocha W. R., Gusevskaya E. V. and dos Santos E. N., *J. Organomet. Chem.* 671, 2003, 150.
4. Foca C. M., dos Santos E. N. and Gusevskaya E. V., *J. Mol. Catal. A* 185, 2002, 17.
5. P.W.M.N. Leeuwen and C. Claver, Editors, *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2000.
6. Breit B., Sieche W., *Síntesis*, 2001, 1.

7. da Silva A. C., de Oliveira K. C. B., Gusevskaya E. V. and dos Santos, E. N., *J. Mol. Catal.* 179, 2002, 133.
8. Eрман, W. E., *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1985.
9. Chalk A. J., In: Rylander P. N., Greenfield H. and Augustine R. L., Editors, *Catalysis of Organic Reactions* 22, Marcel Dekker, New York, 1988, 43.
10. Guenther A., Hewitt C. N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W. A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J. and Zimmerman P.J., *J. Geophys. Res.* 100, 1995, 8873.
11. Rasmussen R. A., *J. Air. Pollut. Control Assoc.* 22, 1972, 537.
12. Zimmerman P. R., Chatfield R. B., Fishmann J., Crutzen P. J. and Hanst P. L., *Geophys. Res. Lett.* 5, 1978, 679.
13. Hull L. A., In: Bufalini, J. J. and Arnds R. R., Editors, *Atmospheric biogenic hydrocarbons* vol. 2, Ann Arbor Press, Ann Arbor, MI 1980, 161.
14. Yokouchi Y. and Ambe Y., *Atmos. Environ.* 19, 1985, 1271.
15. Larsen B. R., di Bella D., Glasius M., Winterhalter R., Jensen N. R. and Hjorth J., *J. Atmos. Chem.* 38, 2001, 231.
16. Calogirou A., Jensen N. R., Nielsen C. J., Kotzias D. and Hjorth J., *Environ. Sci. Technol.* 33, 1999, 453.
17. Hakola H., Arey J., Aschmann S. and Atkinson R., *J. Atmos. Chem.* 18, 1994, 75.
18. Crause C., Bennie L., Damoense L., Dwyer C. L., Grove C., Grimmer N., Janse van Rensburg W., Kirk M. M., Mokheseng K. M., Otto S., Steynberg P. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2003, 2036.
19. Robertson A., Bradaric C., Frampton C. S., McNulty J. and Capretta A., *Tetrahedron Lett.* 42, 2001, 2609.